

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-206730
(43)Date of publication of application : 28.07.2000

(51)Int.Cl. G03G 9/08
G03G 9/087
G03G 9/09

(21)Application number : 11-006311 (71)Applicant : MINOLTA CO LTD
(22)Date of filing : 13.01.1999 (72)Inventor : ARAI TAKESHI
TAMAOKI JUNICHI
HAKI MASAYUKI
GYOKUHO MEGUMI

(54) ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrostatic latent image developing toner excellent in environmental stability of a charged state and grindability.
SOLUTION: Toner particles containing at least a resin binder and a colorant are mixed with an additive comprising hydrophobic strontium titanate particles to obtain the objective electrostatic latent image developing toner. The hydrophobic strontium titanate particles have 80-800 nm number average particle diameter, contain ≤20 number % particles of ≥1,000 nm number average particle diameter and have no peak of strontium carbonate in qualitative analysis by X-ray diffraction.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.12.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3047900
[Date of registration] 24.03.2000
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The toner for electrostatic latent-image development which said external additive is 80-800nm in number mean particle diameter, and the content of a particle with a number particle size of 1000nm or more is several% or less of 20-piece hydrophobic strontium titanate particle in the toner for electrostatic latent-image development which comes to carry out mixed addition of the external additive, and is characterized by not having the peak of a strontium carbonate in the qualitative analysis by the X diffraction of this hydrophobic strontium titanate particle at the toner particle which comes to contain binder resin and a coloring agent at least.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the toner for electrostatic latent-image development used for electrophotography, electrostatic printing, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although it is common that a toner is asked for a high fluidity and non-subtlety particles, such as a particle silica and a particle titania, are added as a plasticizer to DESHITARU-izing and colorization of a copying machine in recent years or a printer Rub and the price happens. the cleaner section which has a blade cleaning device on the other hand since the addition of these plasticizers is abundant — a grinding omission and a photo conductor — The image deficit called filming and a black spot (BS) on an image was caused, and it often became a problem.

[0003] To this problem, by adding the inorganic particle whose number mean diameter is 80nm – about 800nm, especially a strontium titanate particle to a toner particle, polish nature is given to the cleaner section and the toner which prevents above-mentioned filming and above-mentioned BS is proposed. On the other hand, even if environments, such as humidity and temperature, change to an inorganic particle, performing hydrophobing processing by finishing agents, such as a silane coupling agent, from the former is well known so that neither flowability nor an electrostatic property may change.

[0004] However, since a finishing agent was not well processed by the strontium titanate particle and was not not much raised in hydrophobicity even if a number mean diameter performs the above hydrophobing processings to the strontium titanate particle which is 80nm – about 800nm, there was a problem that an extensive improvement of the electrification level adjustability of a toner or electrification environmental stability could not be aimed at even if it adds such a hydrophobic strontium titanate particle.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of the above-mentioned situation, and aims at offering the toner for electrostatic latent-image development excellent in electrification environmental stability, electrification level adjustability, and polish nature.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In the toner for electrostatic latent-image development which comes to carry out mixed addition of the external additive at the toner particle to which this invention comes to contain binder resin and a coloring agent at least Said external additive is 80–800nm in number mean particle diameter, and the content of a particle with a number particle size of 1000nm or more is several% or less of 20–piece hydrophobic strontium titanate particle. It is related with the toner for electrostatic latent-image development characterized by not having the peak of a strontium carbonate in the qualitative analysis by the X diffraction of this hydrophobic strontium titanate particle.

[0007] Generally a strontium titanate particle Titanium oxide and the solid phase reaction of a strontium carbonate, Although it is checked by the strontium titanate particle of about 1 micrometer of number mean diameters which is manufactured by subsequent sintering and is generally used as an electronic ingredient by X-ray qualitative analysis etc. that an unreacted strontium carbonate hardly remains A strontium titanate particle with a number mean diameter smaller than 1 micrometer which is used in this invention, It is necessary to sinter especially the strontium titanate particle of 80–800nm of number mean diameters, controlling the particle size concerned. That is, it became clear that it is necessary to make it calcinate at low temperature as compared with the case where an about 1-micrometer strontium titanate particle is manufactured, consequently a strontium carbonate remains as an unreacted part inevitably. Then, when the artificer of this invention etc. did hydrophobing processing of the strontium titanate particle to which a strontium carbonate does not remain by finishing agents, such as a silane coupling agent, paying attention to this residual strontium carbonate, he found

out that the strontium titanate particle which was very excellent in electrification level adjustability and electrification environmental stability was obtained. Survival of the unreacted strontium carbonate in a strontium titanate particle reduces the activity on the front face of a particle concerned, and is conjectured to become the cause which checks the hydrophobing processing by finishing agents, such as a silane coupling agent.

[0008] 80–800nm of number mean particle diameter is 150–600nm preferably, and the external additive by which mixed addition (externally adding) is carried out to a toner particle in the toner of this invention is a hydrophobic strontium titanate particle whose content of a particle with a number particle size of 1000nm or more is several 10% or less preferably several 20% or less. Less than 80nm of the polish effectiveness of the particle [in / in number mean particle diameter / the cleaner section] concerned is insufficient, and on the other hand, since the above-mentioned polish effectiveness is too strong when it exceeds 800nm and a photo conductor crack occurs, it is not suitable. Moreover, since a photo conductor crack occurs even if number mean particle diameter is 800nm or less, when the content of a particle with a number particle size of 1000nm or more exceeds several 20%, it is not suitable. in addition, this detail in the letter and number mean particle diameter are the first [an average of] particle size and consent, mean the mean particle diameter of the particle which is not condensed, and number particle size shall be primary particle size and consent, and they shall mean the particle size of the particle which is not condensed The number mean particle diameter of a strontium titanate particle can observe a particle with a transmission electron microscope, and can measure, average and ask for the major axis of 100 particles. The scale factor at the time of measurement was made into 40,000 to 60,000 times, and was aimed at the particle 0.5nm or more.

[0009] Moreover, what does not have the peak of a strontium carbonate in the qualitative analysis by the X diffraction is used for the above-mentioned hydrophobic strontium titanate particle used in the toner of this invention. The analysis which will not be restricted especially if the qualitative analysis by the X diffraction is the qualitative analysis by the X diffraction which adopted the diffractometer method, for example, is performed here using powerful mold full automatic X-ray diffractometer MXP18 (the Max Saiensu-Sha make) is mentioned. The above-mentioned analysis may be performed by any before and after hydrophobing processing of a strontium titanate particle. It is because a strontium carbonate is not contained by hydrophobing processing of a strontium titanate particle.

[0010] Moreover, in this invention, it is the qualitative analysis according to the X diffraction of the above particles with “it does not have the peak of a strontium carbonate”, and the case where the peaks 1–4 of the following strontium carbonates are not measured is meant. For example, the chart when performing qualitative analysis by the X diffraction of the strontium titanate particle A containing the strontium carbonate obtained in the following example by the following Measuring conditions is shown in the (a) stage of drawing 1 . Here, the characteristic peak of a strontium carbonate is shown as peaks 1–4. When the peak 1 which appears in 2θ =about 25.8 degree(s) about peak intensity is set to 100, the peak 2 which appears in 2θ =about 44.1 degree(s) is about 66, the peak 3 which appears in 2θ =about 36.5 degree(s) is about 58, and the peak 4 which appears in 2θ =about 49.9 degree(s) is about 36. This invention is specified not having a peak, when those peaks cannot distinguish from a noise. If undistinguishable from a noise here, the case where the peak cannot be found out on the basis of the base line of a noise will be said.

[0011] As for the above hydrophobic strontium titanate particles, in this invention, it is desirable for whenever [hydrophobing] to be 50 – 80% preferably 40% or more. In this invention, it is thought by using the hydrophobic strontium titanate particle which had whenever [above hydrophobing] attained that the electrification level adjustability and electrification environmental stability which were excellent in the toner are attained. Whenever [hydrophobing] can be measured with a methanol titrimetric method here.

[0012] Although not limited especially about the manufacture approach of the above hydrophobic strontium titanate particles used in this invention, it is immersed into a strong acid solution, and after that, it washes, the strontium titanate obtained by the well-known approach, for example is dried, and the approach of carrying out hydrophobing processing by the finishing agent by the well-known approach etc. is mentioned.

[0013] After specifically, for example, first, adding TiO_2 and SrCl_2 of an equimolecular amount to the metatitanic acid slurry obtained by the sulfuric-acid method etc., aqueous ammonia is added for CO_2 gas to twice as many molar quantity ***** as this and coincidence of TiO_2 . Then, after rinsing the obtained settlings and drying at 110 degrees C for one day, it is made to sinter at 900 degrees C, and the strontium titanate particle of 200–500nm of number mean diameters is obtained. It is (a) ***** of drawing 1 about an example of the chart obtained by the qualitative analysis by the above-mentioned X diffraction of the strontium titanate particle obtained here. With the chart concerned, survival of a strontium carbonate can be recognized by existence of peaks 1–4 as mentioned above.

[0014] Next, the strontium-carbonate residual strontium titanate particle obtained by doing in this way is immersed into a strong acid solution, and a strontium carbonate is eluted. Agitating during immersion is desirable

and setting and drying [wash and] after immersion is desirable.

[0015] Thus, an example of the chart obtained by the qualitative analysis by the above-mentioned X diffraction of the obtained strontium titanate particle is shown in the (b) stage of drawing 1 . In the (b) stage of drawing 1 , the peaks 1-4 of the strontium-carbonate origin which has appeared in the (a) stage have disappeared. It turns out that the strontium carbonate does not remain at the particle which elution of the strontium carbonate was carried out by the immersion processing by the above-mentioned strong acid solution, and was obtained from the chart concerned as a result by it.

[0016] The hydrophobic strontium titanate used in the toner of this invention is obtained by carrying out hydrophobing processing of the strontium titanate particle which does not contain the strontium carbonate obtained as mentioned above by the finishing agent by the well-known approach.

[0017] When a positive triboelectric charging finishing agent wants to give negative triboelectric charging to this particle as a finishing agent to give positive triboelectric charging to a strontium titanate particle front face, a negative triboelectric charging finishing agent is used. The well-known finishing agent which has the amino group, a nitrile group, and an isocyanate radical as a positive triboelectric charging finishing agent can be used. For example, synthetic resin, such as urethane modified resin and acrylonitrile resin, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, An amino silane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-(2-aminoethyl)3-aminopropyl trimethoxysilane, Silicone oil, such as silane coupling agents, such as N-beta-(N-vinylbenzyl aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, and amino denaturation silicone oil, etc. is mentioned, and the surface treatment by a well-known dry process or a well-known wet method is possible.

[0018] Moreover, as a negative triboelectric charging finishing agent, the well-known finishing agent which has neither an amino group nor a nitrile group, for example, a silane coupling agent, and silicone oil can be used, for example. As a silane coupling agent, for example Hexamethyldisilazane, A trimethyl silane, a trimethyl KURORU silane, a dimethyl dichloro silane, Methyltrichlorosilan, an allyl compound dimethyl KURORU silane, a benzyl dimethyl KURORU silane, Methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, isobutyl trimethoxysilane, Dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, trimethylmethoxysilane, Hydroxypropyl trimethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, n-butyltrimethoxysilane, n-hexadecyl trimethoxysilane, n-octadecyltrimethoxysilane, vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilane, vinyltriacetoxysilane, etc. are usable, and the surface treatment by a well-known dry process or a well-known wet method is possible. As silicone oil, dimethylpolysiloxane, methyl hydrogen polysiloxane, a methylphenyl polysiloxane, etc. are usable, for example, and the surface treatment by a well-known dry process or a well-known wet method is possible. Moreover, although the silane coupling agent and silicone oil of a fluorine system can be used to strengthen negative triboelectric charging further, the wet process in a drainage system is not suitable in this case for the waterproofed characteristics of a fluorine.

[0019] After distributing the dry process and the particle which are cracked after diluting a hydrophobing agent with a solvent, adding the above-mentioned diluent to a particle, mixing and heating and drying this mixture in order to carry out surface treatment of the strontium titanate particle by the above-mentioned hydrophobing agent for example, in the drainage system and making it the shape of a slurry, addition mixing of the hydrophobing agent can be carried out, and it can carry out with the wet method cracked after heating this and drying.

[0020] When adding an external additive with a particle size of 80-800nm and an external additive is straight polarity since an external additive tends to float from a toner particle, a toner changes to a negative polarity side according to the interaction effectiveness. That is, in the case of a negative polarity toner, electrification level rises (minus becomes strong). On the other hand, when an external additive is negative polarity, it acts conversely. Fine tuning of the electrification level in usable within the limits is attained without changing a toner presentation and a minor diameter external additive. (If a toner presentation and a minor diameter external additive adjust electrification level, change will arise to a fluidity, SUPENTO nature, etc. and total balance will tend to collapse.)

[0021] The toner of this invention comes to carry out mixed addition (externally adding) of the above hydrophobic strontium titanates to the well-known toner particle which comes to contain binder resin and a coloring agent at least.

[0022] Anythings can be used if it is the synthetic resin well-known as binder resin and natural resin which are used for the toner particle which constitutes the toner of this invention. Specifically, synthetic resin and natural resin, such as styrene resin, acrylic resin, olefin system resin, diene system resin, polyester system resin, polyamide system resin, epoxy system resin, silicone system resin, phenol system resin, petroleum resin, and urethane system resin, are mentioned.

[0023] Moreover, as a coloring agent, a well-known pigment and a well-known color may be used. For example,

carbon black, the aniline blue, cull coil blue, chrome yellow, Ultra marine blue, E. I. du Pont de Nemours oil red, quinoline yellow, Methylene-blue chloride, a copper phthalocyanine, the Malachite Green OKISA rate, Lamp black, a rose bengal, C. I. pigment red 48: 1, the C.I. pigment red 122, the C.I. pigment red 57:1, the C.I. pigment red 184, the C.I. pigment yellow 97, the C.I. pigment yellow 12, the C.I. pigment yellow 17, C. I. solvent yellow 162, the C.I. pigment blue 15:1, and C.I. pigment blue 15:3 grade can be mentioned. Moreover, what is necessary is just to replace some or all of the above-mentioned coloring agent with the magnetic substance, when using as a magnetic toner. Magnetite, a ferrite, iron powder, nickel, etc. are mentioned as such the magnetic substance.

[0024] According to the purpose, additives, such as an electrification control agent and a release agent, can be added and used for the toner particle in this invention into binder resin. For example, as an electrification control agent, azine system colors, such as metallized dye like a fluorochemical surfactant, a salicylic-acid metal complex, and azo system metallic compounds, a giant-molecule acid like the copolymer which contains a maleic acid as a monomer component, quarternary ammonium salt, and Nigrosine, carbon black, etc. can be added.

[0025] As a release agent, with a carbon numbers of eight or more paraffin, an olefin, etc. are desirable, for example, paraffin wax, a paraffin latex, a micro crystallin wax, low molecular weight polypropylene, low molecular weight polyethylene, etc. can be used.

[0026] Although a toner particle can be manufactured by any well-known approaches in this invention, the approach by kneading / grinding method is especially common. That is, after carrying out melting kneading of binder resin, a coloring agent, and the other additives using a kneading machine and cooling this, it grinds and, generally the approach of classifying is used. Thus, as for the toner particle obtained, it is desirable to set volume mean particle diameter as the range of 4-12 micrometers. If smaller than this, it will be easy to become a fluid fall and the cause of fogging, and if larger than this, resolution will fall, and a high-definition image is not obtained.

[0027] Although it will not be restricted especially if it faces carrying out mixed addition (externally adding) of the aforementioned hydrophobic strontium titanate particle to the above-mentioned toner particle and uniform mixing with a toner particle and a hydrophobic strontium titanate particle is attained, it is desirable to the toner particle 100 weight section the 0.3 - 5.0 weight section and to carry out 0.5-3.0 weight section addition preferably, and to mix the above-mentioned hydrophobic strontium titanate particle to homogeneity using mixers, such as a Henschel mixer. Since the effect of the electrification nature on a toner will become large if the electrification environmental stability and polish nature which the effectiveness of this invention was not acquired as the content of the hydrophobic strontium titanate particle to the toner particle 100 weight section is under the 0.3 weight section, namely, were excellent in the toner cannot be obtained but the 5.0 weight sections are exceeded on the other hand, it is not desirable.

[0028] In the toner of this invention, addition mixing of the well-known plasticizer currently used in the field of electrophotography besides the above-mentioned hydrophobic strontium titanate particle, for example, a silica particle, a titania particle, the alumina particle, etc. may be carried out at the toner particle if needed.

[0029] The toner of this invention obtained as mentioned above may be used useful also as 1 component system developer which does not use the two-component system developer or carrier used with a carrier, and which developer. Hereafter, an example explains this invention in more detail.

[0030]

[Example]

<Manufacture of a toner mother particle> (Magenta masterbatch)

Bisphenol system polyester resin 70 weight sections (Tg:58 degree C, Tm:100 degree C)

Magenta pigment (C. I. pigment red 184) The mixture which consists of the 30 weight sections above-mentioned presentation was taught to the pressurized kneader, and was kneaded. The feather mill ground and the pigment masterbatch was obtained, after cooling the obtained kneading object.

[0031]

(Toner mother particle 1)

The above-mentioned polyester resin 93 weight sections The above-mentioned Magenta masterbatch After mixing the ingredient which consists of the 10 weight sections above-mentioned presentation with a Henschel mixer, mixture was kneaded with vent 2 shaft kneading equipment. After cooling the obtained kneading object, it pulverized with coarse grinding and a jet mill with the feather mill, and the toner mother particle with a volume mean particle diameter of 8.5 micrometers was obtained by classifying further.

[0032] After adding TiO₂ and SrCl₂ of an equimolecular amount to the metatitanic acid slurry obtained by the <manufacture of hydrophobic strontium titanate particle> (strontium titanate particle A) sulfuric-acid method, aqueous ammonia was added for CO₂ gas by the flow rate of 1 L/min to twice as many molar quantity ***** as this and coincidence of TiO₂. Under the present circumstances, ph value was 8. Rinsed settlings, it was made to sinter at 900 degrees C after desiccation by 110 degrees C for one day, and the strontium titanate particle A

of 300nm of number mean diameters was obtained. When qualitative analysis of the obtained A was carried out according to the X diffraction, the peaks 1-4 of a strontium carbonate were detected. The obtained chart is shown in the (a) stage of drawing 1 . When the amount of blowing off electrifications to the iron powder of A was measured, it was +6microc/g.

[0033] ((B) Strontium titanate particle) After adding TiO₂ and SrCl₂ of an equimolecular amount to the metatitanic acid slurry obtained by the sulfuric-acid method, aqueous ammonia was added for CO₂ gas by the flow rate of 1 L/min to twice as many molar quantity ***** as this and coincidence of TiO₂. Under the present circumstances, ph value was 8. Rinsed settlings, it was made to sinter at 800 degrees C after desiccation by 110 degrees C for one day, and the strontium titanate particle B of 100nm of number mean diameters was obtained. When qualitative analysis of the obtained B was carried out according to the X diffraction, the peak of a strontium carbonate was detected. The obtained chart is the same as that of the (a) stage of drawing 1 , and peaks 1-4 were checked. When the amount of blowing off electrifications to the iron powder of B was measured, it was +8microc/g.

[0034] ((C) Strontium titanate particle) After adding TiO₂ and SrCl₂ of an equimolecular amount to the metatitanic acid slurry obtained by the sulfuric-acid method, aqueous ammonia was added for CO₂ gas by the flow rate of 1 L/min to twice as many molar quantity ***** as this and coincidence of TiO₂. Under the present circumstances, ph value was 8. Rinsed settlings, it was made to sinter at 1000 degrees C after desiccation by 110 degrees C for one day, and the strontium titanate particle C of 700nm of number mean diameters was obtained. When qualitative analysis of obtained C was carried out according to the X diffraction, the peak of a strontium carbonate was detected. The obtained chart is the same as that of the (a) stage of drawing 1 , and peaks 1-4 were checked. When the amount of blowing off electrifications to the iron powder of C was measured, it was +3microc/g.

[0035] (Plus nature strontium titanate particle A1) Into 500ml beaker, 500ml of 3-N hydrochloric acids and 50g of particles A were taught, and it agitated with the magnet stirrer in ordinary temperature for 1 hour. The supernatant was removed and dried [washed and] and the strontium titanate particle A0 was obtained. When qualitative analysis of the A0 obtained was carried out according to the X diffraction, the peaks 1-4 of a strontium carbonate were not detected. The obtained chart is shown in the (b) stage of drawing 1 . this A0 — dry process — N-(2-aminoethyl)3-aminopropyl trimethoxysilane — 1wt% — surface preparation was carried out and the hydrophobic strontium titanate particle A1 was obtained. When the amount of blowing off electrifications to the iron powder of A1 was measured, it was +110microc/g. Moreover, the number mean particle diameter of the content of a particle with 300nm and a number particle size of 1000nm or more was [whenever / five piece several % and hydrophobing] 60%.

[0036] (Minus nature strontium titanate particle A2) A0 — dry process — n-butyltrimethoxysilane — 1wt% — surface preparation was carried out and the hydrophobic strontium titanate particle A2 was obtained. When the amount of blowing off electrifications to the iron powder of A2 was measured, it was -50microc/g. Moreover, the number mean particle diameter of the content of a particle with 300nm and a number particle size of 1000nm or more was [whenever / five piece several % and hydrophobing] 60%.

[0037] (Strong minus nature strontium titanate particle A3) A0 — dry process — fluorine denaturation silicone oil — 1wt% — surface preparation was carried out and hydrophobic strontium titanate particle A3 was obtained. When the amount of blowing off electrifications to the iron powder of A3 was measured, it was -100microc/g. Moreover, the number mean particle diameter of the content of a particle with 300nm and a number particle size of 1000nm or more was [whenever / five piece several % and hydrophobing] 60%.

[0038] (Strong minus nature strontium titanate particle B1) Into 500ml beaker, 500ml of 3-N hydrochloric acids and 50g of particles B were taught, and it agitated with the magnet stirrer in ordinary temperature for 1 hour. The supernatant was removed and dried [washed and] and the strontium titanate particle B0 was obtained. When qualitative analysis of the B0 obtained was carried out according to the X diffraction, the peak of a strontium carbonate was not detected. The obtained chart was the same as that of the (b) stage of drawing 1 . this B0 — dry process — fluorine denaturation silicone oil — 1wt% — surface preparation was carried out and the hydrophobic strontium titanate particle B1 was obtained. When the amount of blowing off electrifications to the iron powder of B1 was measured, it was -130microc/g. Moreover, the number mean particle diameter of the content of a particle with 100nm and a number particle size of 1000nm or more was [whenever / two piece several % and hydrophobing] 60%.

[0039] (Strong minus nature strontium titanate particle C1) Into 500ml beaker, 500ml of 3-N hydrochloric acids and 50g of particles C were taught, and it agitated with the magnet stirrer in ordinary temperature for 1 hour. The supernatant was removed and dried [washed and] and the strontium titanate particle C0 was obtained. When qualitative analysis of the C0 obtained was carried out according to the X diffraction, the peak of a strontium carbonate was not detected. The obtained chart was the same as that of the (b) stage of drawing 1 .

this C0 — dry process — fluorine denaturation silicone oil — 1wt% — surface preparation was carried out and the hydrophobic strontium titanate particle C1 was obtained. When the amount of blowing off electrifications to the iron powder of C1 was measured, it was -80microc/g. Moreover, the number mean particle diameter of the content of a particle with 700nm and a number particle size of 1000nm or more was [whenever / 15 piece several % and hydrophobing] 60%.

[0040] (Plus nature strontium titanate particle D1) the ** which does not perform removal processing of a strontium carbonate to A — dry process — N-(2-aminoethyl)3-aminopropyl trimethoxysilane — 1wt% — surface preparation was carried out and the hydrophobic strontium titanate particle D1 was obtained. When the amount of blowing off electrifications to the iron powder of D1 was measured, it was +20microc/g. Moreover, the number mean particle diameter of the content of a particle with 300nm and a number particle size of 1000nm or more was [whenever / five piece several % and hydrophobing] 20%.

[0041] (Minus nature strontium titanate particle D2) the ** which does not perform removal processing of a strontium carbonate to A — dry process — n-butyltrimethoxysilane — 1wt% — surface preparation was carried out and the hydrophobic strontium titanate particle D2 was obtained. When the amount of blowing off electrifications to the iron powder of D2 was measured, it was -10microc/g. Moreover, the number mean particle diameter of the content of a particle with 300nm and a number particle size of 1000nm or more was [whenever / five piece several % and hydrophobing] 20%.

[0042] (Strong minus nature strontium titanate particle D3) the ** which does not perform removal processing of a strontium carbonate to A — dry process — fluorine denaturation silicone oil — 1wt% — surface preparation was carried out and the hydrophobic strontium titanate particle D3 was obtained. When the amount of blowing off electrifications to the iron powder of D3 was measured, it was -10microc/g. Moreover, the number mean particle diameter of the content of a particle with 300nm and a number particle size of 1000nm or more was [whenever / five piece several % and hydrophobing] 20%.

[0043] Measurement of the amount Q of blowing off electrifications with the iron powder of the <measuring method of amount Q of blowing off electrifications with iron powder of inorganic particle> above-mentioned inorganic particle was performed according to the following. Measurement of the amount of blowing off electrifications uses the amount measuring device of blowing off electrifications (TB-200: Toshiba Chemical CORP. make) based on the blowing off method. Criteria iron powder carrier (Z150 [/] 250: Powdertech make) 25g and 50mg of samples are paid into the 25 cc Pori bottle. After mixing for 1 minute by the TABURA mixer, the 0.1g carrier mixed sample was paid to the measurement container which has the stainless steel screen of 400 meshes, and it computed with the indicated value at the time of making nitrogen gas flow for 60 seconds by the pressure of 1.0 kgf/cm² as carrier gas.

[0044] It observed with the <measuring method of content of particle with number mean-particle-diameter [of a strontium titanate particle], and a number particle size of 1000nm or more> transmission electron microscope, and measured and asked for the major axis of 100 particles. In addition, the scale factor at the time of measurement was made into 40,000 to 60,000 times, and was aimed at the particle 0.5nm or more.

[0045] 0.2g of <measuring method of whenever [hydrophobing]> samples is added in 50ml of water of an Erlenmeyer flask. A methanol is titrated from a buret. Under the present circumstances, the solution in a flask is always stirred with a magnetic stirrer. Sedimentation termination of a sample was checked when the whole quantity suspended in a liquid, and whenever [hydrophobing] was expressed as a percentage of the methanol weight in the methanol at the time of reaching at the sedimentation termination time, and the liquefied mixture of water.

[0046] The external additive was added to the toner mother particle by the externally adding presentation shown in the <manufacture of toner> following example, and the example of a comparison, and the toner was manufactured on the following manufacture conditions.

– Manufacturing installation : to the batch of bottom wing A and 1kg of Henschel mixer FM10B, wing configuration: top wing Y, and manufacture condition:toner mother particles, the external additive was added and it mixed for 5 minutes on condition that wing rotational frequency 3640rpm.

[0047]

(Example 1)

Toner mother particle 1 The 100 weight sections Hydrophobic silica H2000 (Clariant, LTD. make) The 0.7 weight sections Plus nature strontium titanate particle A1 The 1.0 weight sections (example 2)

Toner mother particle 1 The 100 weight sections Hydrophobic silica H2000 (Clariant, LTD. make) The 0.7 weight sections Minus nature strontium titanate particle A2 The 1.0 weight sections [0048]

(Example 3)

Toner mother particle 1 The 100 weight sections Hydrophobic silica H2000 (Clariant, LTD. make) The 0.7 weight sections Strong minus nature strontium titanate particle A3 The 1.0 weight sections (example 4)

Toner mother particle 1 The 100 weight sections Hydrophobic silica H2000 (Clariant, LTD. make) The 0.7 weight sections Strong minus nature strontium titanate particle B1 The 1.0 weight sections [0049]

(Example 5)

Toner mother particle 1 The 100 weight sections Hydrophobic silica H2000 (Clariant, LTD. make) The 0.7 weight sections Strong minus nature strontium titanate particle C1 The 1.0 weight sections (example 1 of a comparison)

Toner mother particle 1 The 100 weight sections Hydrophobic silica H2000 (Clariant, LTD. make) The 0.7 weight sections Plus nature strontium titanate particle D1 The 1.0 weight sections [0050]

(Example 2 of a comparison)

Toner mother particle 1 The 100 weight sections Hydrophobic silica H2000 (Clariant, LTD. make) The 0.7 weight sections Minus nature strontium titanate particle D2 The 1.0 weight sections (example 3 of a comparison)

Toner mother particle 1 The 100 weight sections Hydrophobic silica H2000 (Clariant, LTD. make) The 0.7 weight sections Strong minus nature strontium titanate particle D3 The 1.0 weight sections [0051] The carrier 1 and each toner of the <manufacture of developer> after-mentioned were mixed so that toner concentration might become 6%, and the developer (starter) was created.

[0052] The difference of the amount of electrifications of the developer saved for 1 hour under the <evaluation> (electrification environmental stability of toner) LL (10-degree-C, 15%RH) environment and the amount of electrifications of the developer saved under the HH (30-degree-C, 85%RH) environment for 1 hour estimated.

O : absolute value <=5 of the difference of LL and HH (muc/g)

** : 5 (muc/g) — < — absolute value <10 (muc/g) of the difference of LL and HH

x : 10(muc/g) <= — the absolute value [0053] of the difference of LL and HH Measurement of the amount of electrifications was performed using the amount measuring device of electrifications shown in drawing 2 . First, the engine speed of a magnet roll (13) is set to 100rpm, and 1g of developers is measured with a precision balance, and it puts so that it may become homogeneity on the whole conductive sleeve (12) front face. Next, by bias power supply (14), -3kV of bias voltage is impressed to the electrification potential and like-pole nature of a toner, a sleeve is rotated for 30 seconds, and the potential at the time of a sleeve halt is read. The weight of the separation toner (15) adhering to the cylinder electrode at that time (11) was measured with the precision balance, and the amount of average electrifications was obtained.

[0054] (Cleaning property) The starter was set to the full color copy machine (CF900: Minolta Co., Ltd. make), the image section 100,000-sheet -proof ***** (ed) using 15% of manuscript, and filming on a photo conductor and the generating situation of BS were evaluated.

O : there is no generating of filming and BS.

** : Although there is generating of filming and BS, on an image, it is not visible.

x : There is generating of filming and BS and it can check also on an image.

[0055] The above result is collectively shown in Table 1.

[Table 1]

	帯電環境安定性			クリーニング性
	帯電量 (μc/g)		評価	
	LL	HH		
実施例 1	- 3 0	- 2 8	○	○
実施例 2	- 2 8	- 2 4	○	○
実施例 3	- 2 3	- 1 8	○	○
実施例 4	- 2 6	- 2 2	○	○
実施例 5	- 2 1	- 1 8	○	○
比較例 1	- 2 8	- 1 6	×	△
比較例 2	- 2 7	- 1 7	×	○
比較例 3	- 2 7	- 1 7	×	○

[0056] It excelled in environmental stability, and electrification level also changed according to the blowing off

electrification level of each strontium titanate particle, and, as for all the toners of an example, it turned out that it excels also in electrification level adjustability.

[0057] It is 100 weight ***** about a methyl ethyl ketone at a flask with an equipped with a <manufacture of carrier> (carrier 1) stirrer, a capacitor, a thermometer, nitrogen installation tubing, and dropping equipment capacity of 500ml. Under nitrogen-gas-atmosphere mind, at 80 degrees C, the solution which was made to dissolve the methyl methacrylate 36.7 weight section, 2-hydroxyethyl methacrylate 5.1 weight section, 3-methacryloxypropyl tris (trimethylsiloxy) silane 58.2 weight section and 1, and 1'-azobis (cyclohexane-1-carbonitrile) 1 weight section in the methyl-ethyl-ketone 100 weight section, and was obtained was dropped into the reactor over 2 hours, and was ripened for 5 hours. the methyl ethyl ketone after adjusting isophorone diisocyanate / trimethylol propane adduct (IPDI/TMP system: NCO%=6.1%) as a cross linking agent to the obtained resin so that the OH/NCO mole fraction may become 1/1 — diluting — a fixed ratio — the coat resin solution which is 3 % of the weight was prepared. Using the baking ferrite powder F-300 (volume mean particle diameter: micrometers [50], Powdertech make) as core material, the above-mentioned coat resin solution was applied and dried with Spira Cota (Okada elaborate company make) so that the amount of covering resin to core material might become 1.5% of the weight. In hot blast circuit system oven, at 160 degrees C, the obtained carrier was left for 1 hour and calcinated. The ferrite powder bulk after cooling was cracked using the sieve shaker which attached 106 micrometers of openings, and a 75-micrometer screen mesh, and the resin covering carrier 1 was obtained.

[0058] Using the <measuring method of glass transition point Tg of resin> differential scanning calorimeter (DSC-200: SEIKO electronic company make), the reference was used as the alumina, the 10mg sample was measured among 20-120 degrees C on condition that the programming rate of 10 degrees C / min, and the shoulder value of a Maine endoergic peak was made into the glass transition point.

[0059] The particle size of a <measuring method of toner volume mean diameter> toner was measured using the coal tar multi-sizer 2.

Temperature which is equivalent to one half of the height of the point ending [outflow] from the outflow start point when carrying out the melting outflow of the sample of 3 1cm under the conditions of the pore (the path of 1mm, die length of 1mm) of a dice, 30kg/cm2 of pressurization, and the programming rate of 3 degrees C / min was made into softening temperature using the <measuring method of converting point Tm of resin> flow tester (CFT-500: Shimadzu Corp. make).

[0060]

[Effect of the Invention] By this invention, the toner for electrostatic latent-image development excellent in electrification environmental stability and polish nature can be offered.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] (a) shows the chart obtained by the qualitative analysis by the X diffraction of the strontium titanate containing a strontium carbonate, and (b) shows the chart obtained by the qualitative analysis by the X diffraction of the strontium titanate which does not contain a strontium carbonate.

[Drawing 2] The outline block diagram of the amount measuring device of electrifications is shown.

[Description of Notations]

A cylinder electrode (11), a conductive sleeve (12), a magnet roll (13), bias power supply (14), a separation toner (15)

[Translation done.]

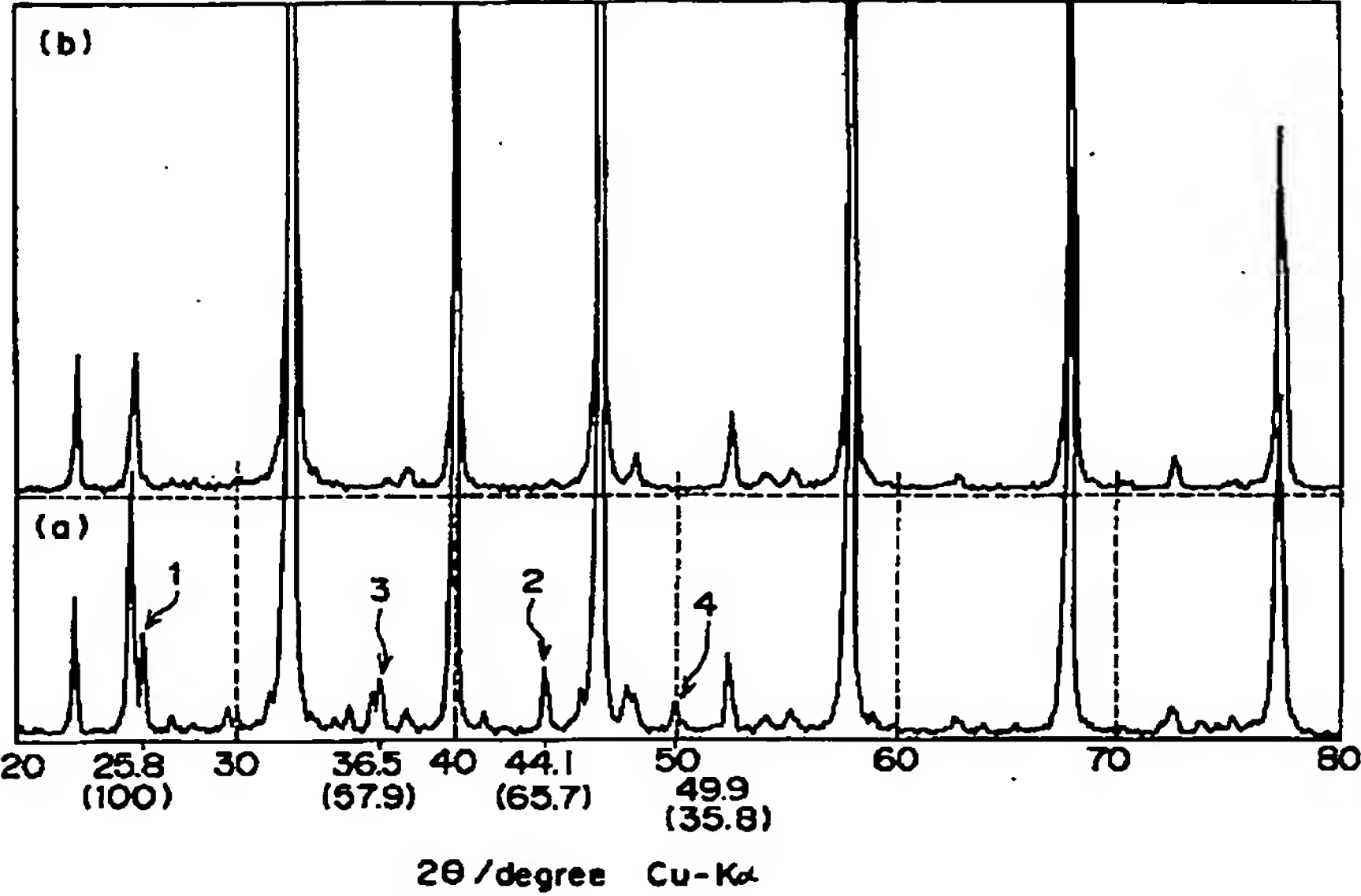
NOTICES

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

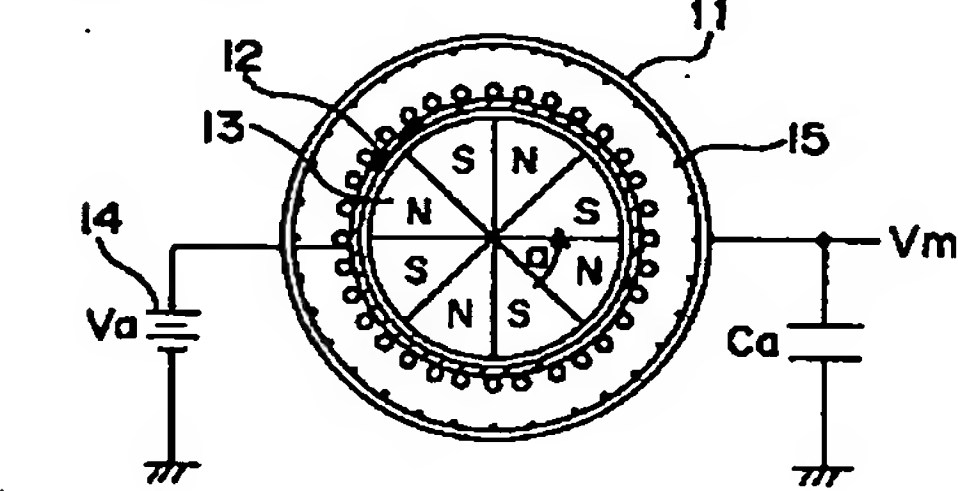
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁（J P）(12)公開特許公報（A）(11)特許出願公開番号
特開2000－206730
（P2000－206730A）
(43)公開日 平成12年7月28日(2000.7.28)

(51)IntCl.⁷識別記号F Iテマコード^{*}(参考)
G 0 3 G 9/08 G 0 3 G 9/08 3 7 4 2 H 0 0 5
9/087 3 2 1
9/09 3 6 1

審査請求 有 請求項の数1 O L （全 9 頁）

(21)出願番号	特願平11－6311	(71)出願人	000006079 ミノルタ株式会社 大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル
(22)出願日	平成11年1月13日(1999.1.13)	(72)発明者	新井 健 大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
		(72)発明者	玉置 順一 大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
		(74)代理人	100062144 弁理士 青山 葆 （外2名）
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 静電潜像現像用トナー

(57)【要約】

【課題】 帯電環境安定性および研磨性に優れた静電潜像現像用トナーを提供すること。

【解決手段】 少なくともバインダー樹脂および着色剤を含有してなるトナー粒子に、外添剤を混合添加してなる静電潜像現像用トナーにおいて、前記外添剤が、個数平均粒径80～800nmであり、個数粒径1000nm以上の粒子の含有量が20個数%以下の疎水性チタン酸ストロンチウム粒子であり、該疎水性チタン酸ストロンチウム粒子のX線回折による定性分析において炭酸ストロンチウムのピークを有さないことを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともバインダー樹脂および着色剤を含有してなるトナー粒子に、外添剤を混合添加してなる静電潜像現像用トナーにおいて、前記外添剤が、個数平均粒径80～800nmであり、個数粒径1000nm以上の粒子の含有量が20個数%以下の疎水性チタン酸ストロンチウム粒子であり、該疎水性チタン酸ストロンチウム粒子のX線回折による定性分析において炭酸ストロンチウムのピークを有さないことを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真、静電印刷等に用いられる静電潜像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】近年の複写機やプリンターのデジタル化・カラー化に対して、トナーには高流動性が求められ、流動化剤として微粒子シリカや微粒子チタニア等の無機微粒子が添加されるのが一般的であるが、その一方でこれらの流動化剤の添加量は多量であるためにブレードクリーニング機構を有するクリーナー部ですり抜けや感光体へのこすりつけが起こり、画像上にフィルミングやブラックスポット（BS）と呼ばれる画像欠損をひき起こして、しばしば問題となっていた。

【0003】この問題に対して、トナー粒子に個数平均粒径が80nm～800nm程度の無機粒子、特にチタン酸ストロンチウム粒子を添加することによって、クリーナー部に研磨性を与え、上述のフィルミングやBSを防止するトナーが提案されている。一方、無機粒子には湿度、温度などの環境が変化しても、流動特性や静電特性が変化しないように、従来からシランカップリング剤等の表面処理剤によって疎水化処理を施すことがよく知られている。

【0004】しかしながら、個数平均粒径が80nm～800nm程度のチタン酸ストロンチウム粒子に対して上記のような疎水化処理を施しても、表面処理剤がチタン酸ストロンチウム粒子にうまく処理されず、疎水性をあまり向上させられないため、このような疎水性チタン酸ストロンチウム粒子を添加してもトナーの帯電レベル調整性や帯電環境安定性の大幅な改善が図れないという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、帯電環境安定性、帯電レベル調整性および研磨性に優れた静電潜像現像用トナーを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくともバインダー樹脂および着色剤を含有してなるトナー粒子に、外添剤を混合添加してなる静電潜像現像用トナーに

において、前記外添剤が、個数平均粒径80～800nmであり、個数粒径1000nm以上の粒子の含有量が20個数%以下の疎水性チタン酸ストロンチウム粒子であり、該疎水性チタン酸ストロンチウム粒子のX線回折による定性分析において炭酸ストロンチウムのピークを有さないことを特徴とする静電潜像現像用トナーに関する。

【0007】チタン酸ストロンチウム粒子は一般に、酸化チタンと炭酸ストロンチウムの固相反応と、その後の焼結によって製造され、電子材料として一般的に用いられる個数平均粒径1μm程度のチタン酸ストロンチウム粒子には未反応の炭酸ストロンチウムはほとんど残存しないことがX線定性分析等によって確認されているが、本発明において使用されるような個数平均粒径が1μmより小さいチタン酸ストロンチウム粒子、特に個数平均粒径80～800nmのチタン酸ストロンチウム粒子は当該粒径を制御しながら焼結する必要がある、すなわち1μm程度のチタン酸ストロンチウム粒子を製造する場合と比較して低温で焼成させる必要がある、その結果、必然的に未反応分として炭酸ストロンチウムが残存することが明らかとなった。そこで、本発明の発明者等はこの残存炭酸ストロンチウムに着目し、炭酸ストロンチウムが残存しないチタン酸ストロンチウム粒子をシランカップリング剤等の表面処理剤で疎水化処理すると、非常に帯電レベル調整性と帯電環境安定性の優れたチタン酸ストロンチウム粒子が得られることを見出した。チタン酸ストロンチウム粒子における未反応炭酸ストロンチウムの残存は当該粒子表面の活性を低下させ、シランカップリング剤などの表面処理剤による疎水化処理を阻害する原因になると推測される。

【0008】本発明のトナーにおいてトナー粒子に混合添加（外添）される外添剤は、個数平均粒径が80～800nm、好ましくは150～600nmであり、個数粒径1000nm以上の粒子の含有量が20個数%以下、好ましくは10個数%以下である疎水性チタン酸ストロンチウム粒子である。個数平均粒径が80nm未満ではクリーナー部における当該粒子の研磨効果が不十分であり、一方、800nmを超えると上記研磨効果が強すぎるため感光体キズが発生するため適さない。また、個数粒径1000nm以上の粒子の含有量が20個数%を超えると個数平均粒径が800nm以下であっても感光体キズが発生するため適さない。なお、本明細書中、個数平均粒径とは平均一次粒径と同意であって、凝集していない粒子の平均粒径を意味し、また個数粒径とは一次粒径と同意であって、凝集していない粒子の粒径を意味するものとする。チタン酸ストロンチウム粒子の個数平均粒径は、粒子を透過電子顕微鏡で観察し、100個の粒子の長径を測定し平均して求めることができる。測定時の倍率は4万～6万倍とし、0.5nm以上の粒子を対象とした。

【0009】また、本発明のトナーにおいて使用される上記の疎水性チタン酸ストロンチウム粒子は、X線回折による定性分析において炭酸ストロンチウムのピークを有さないものを使用する。ここで、X線回折による定性分析とはディフラクトメーター法を採用したX線回折による定性分析であれば特に制限されることはなく、例えば、強力型全自動X線回折装置MXP18（マックスサイエンス社製）を用いて行われる分析等が挙げられる。上記分析はチタン酸ストロンチウム粒子の疎水化処理の前後いずれで行われてもよい。チタン酸ストロンチウム粒子の疎水化処理で炭酸ストロンチウムが含まれることはないのである。

【0010】また、本発明において「炭酸ストロンチウムのピークを有さない」とは上記のような粒子のX線回折による定性分析で、以下のような炭酸ストロンチウムのピーク1～4が測定されない場合を意味している。例えば、下記実施例で得られた炭酸ストロンチウムを含むチタン酸ストロンチウム粒子AのX線回折による定性分析を以下の測定条件で行ったときのチャートを図1の

(a)段に示す。ここでは、炭酸ストロンチウムの特徴的なピークをピーク1～4として示している。ピーク強度については $2\theta = \text{約}25.8^\circ$ で現れるピーク1を100としたとき、 $2\theta = \text{約}44.1^\circ$ で現れるピーク2は約66であり、 $2\theta = \text{約}36.5^\circ$ で現れるピーク3は約58であり、 $2\theta = \text{約}49.9^\circ$ で現れるピーク4は約36である。本発明においては、それらのピークがノイズと区別できないときにピークを有さないとして規定している。ここでノイズと区別できないとはノイズのベースラインを基準として、そのピークが見出せない場合をいう。

【0011】本発明において、上記のような疎水性チタン酸ストロンチウム粒子は疎水化度が40%以上、好ましくは50～80%であることが望ましい。本発明においては、上記のような疎水化度を達成された疎水性チタン酸ストロンチウム粒子を使用することによって、トナーの優れた帯電レベル調整性と帯電環境安定性が達成されると考えられる。ここで疎水化度はメタノール滴定法によって測定することができる。

【0012】本発明において使用される上記のような疎水性チタン酸ストロンチウム粒子の製造方法については特に限定されないが、例えば、公知の方法によって得られたチタン酸ストロンチウムを強酸溶液中に浸漬し、その後洗浄、乾燥して、公知の方法で表面処理剤により疎水化処理する方法等が挙げられる。

【0013】具体的には、例えば、まず、硫酸法等によって得られたメタチタン酸スラリーに、 TiO_2 と等モル量の SrCl_2 を加えた後、 CO_2 ガスを TiO_2 の2倍のモル量吹き込むと同時にアンモニア水を添加する。その後、得られた沈澱物を水洗し、 110°C で1日乾燥

した後、 900°C で焼結させ、個数平均粒径 $200\sim500\text{nm}$ のチタン酸ストロンチウム粒子を得る。ここで得られたチタン酸ストロンチウム粒子の上記のX線回折による定性分析によって得られたチャートの一例を図1の(a)段示す。上述のように当該チャートではピーク1～4の存在によって炭酸ストロンチウムの残存を認識することができる。

【0014】次に、このようにして得られた炭酸ストロンチウム残存チタン酸ストロンチウム粒子を強酸溶液中に浸漬して、炭酸ストロンチウムを溶出する。浸漬中においては攪拌することが好ましく、また浸漬後においては洗浄、乾燥することが好ましい。

【0015】このようにして得られたチタン酸ストロンチウム粒子の上記のX線回折による定性分析によって得られたチャートの一例を図1の(b)段に示す。図1の(b)段においては、(a)段において現れている炭酸ストロンチウム由来のピーク1～4が消失している。当該チャートから、上記強酸溶液による浸漬処理によって炭酸ストロンチウムは溶出され、その結果得られた粒子には炭酸ストロンチウムは残存していないことがわかる。

【0016】本発明のトナーにおいて使用される疎水性チタン酸ストロンチウムは、上記のようにして得られた炭酸ストロンチウムを含まないチタン酸ストロンチウム粒子を公知の方法で表面処理剤により疎水化処理することによって得られる。

【0017】表面処理剤としては、チタン酸ストロンチウム粒子表面に正帯電性を付与したいときは正帯電性表面処理剤が、該粒子に負帯電性を付与したいときは負帯電性表面処理剤が使用される。正帯電性表面処理剤としては例えば、アミノ基、ニトリル基、イソシアネート基を有する公知の表面処理剤を用いることができる。例えばウレタン変性樹脂、アクリロニトリル樹脂等の合成樹脂、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、アミノシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤およびアミノ変性シリコーンオイル等のシリコーンオイル等が挙げられ、公知の乾式法または湿式法による表面処理が可能である。

【0018】また、負帯電性表面処理剤としては、例えば、アミノ基やニトリル基を有さない公知の表面処理剤、例えば、シランカップリング剤、シリコーンオイルを用いることができる。シランカップリング剤としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシ

ラン、ベンジルジメチルクロルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ヘキサデシルトリメトキシシラン、*n*-オクタデシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等が使用可能であり、公知の乾式法または湿式法による表面処理が可能である。シリコンオイルとしては、例えばジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等が使用可能であり、公知の乾式法または湿式法による表面処理が可能である。また、負帯電性を更に強めたい場合はフッ素系のシランカップリング剤やシリコンオイルが使用できるが、この場合、水系での湿式処理はフッ素の親水性のために適さない。

【0019】上記疎水化剤によってチタン酸ストロンチウム粒子を表面処理するには、例えば疎水化剤を溶剤で希釈し、微粒子に上記希釈液を加えて混合し、この混合物を加熱・乾燥した後解砕する乾式法、微粒子を水系中に分散してスラリー状にした上で疎水化剤を添加混合し、これを加熱、乾燥した後解砕する湿式法等により行うことができる。

【0020】80～800 nmの粒径の外添剤を添加する場合、外添剤はトナー粒子から浮遊し易いため、外添剤が正極性の時には、インターラクション効果により、トナーは負極性側に推移する。つまり、負極性トナーの場合には帯電レベルが上昇する（マイナスが強くなる）。一方、外添剤が負極性の場合には逆に作用する。トナー組成や小径外添剤を変更することなく、使用可能な範囲内での帯電レベルの微調整が可能となる。（トナー組成や小径外添剤で帯電レベルを調整すると流動性やスペント性などにも変化が生じ、トータルバランスが崩れ易い。）

【0021】本発明のトナーは、上記のような疎水性チタン酸ストロンチウムを、少なくともバインダー樹脂および着色剤を含有してなる公知のトナー粒子に混合添加（外添）してなる。

【0022】本発明のトナーを構成するトナー粒子に使用されるバインダー樹脂としては、公知の合成樹脂及び天然樹脂ならば如何なるものでも用いることができる。具体的には、例えば、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、オレフィン系樹脂、ジエン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂、フェノール系樹脂、石油樹脂、ウレタン系樹脂等の合成樹脂及び天然樹脂が挙げられる。

【0023】また、着色剤としては、公知の顔料及び染

料が使用され得る。例えば、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、銅フタロシアニン、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48：1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57：1、C. I. ピグメント・レッド184、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・イエロー17、C. I. ソルベント・イエロー162、C. I. ピグメント・ブルー15：1、C. I. ピグメント・ブルー15：3等を挙げることができる。また、磁性トナーとして用いる場合は、上記着色剤の一部または全部を磁性体と置き換えればよい。このような磁性体としてはマグネタイト、フェライト、鉄粉、ニッケル等が挙げられる。

【0024】本発明におけるトナー粒子には、目的に応じて帯電制御剤や離型剤等の添加剤をバインダー樹脂中に添加して用いることができる。例えば、帯電制御剤としては、フッ素系界面活性剤、サリチル酸金属錯体、アゾ系金属化合物のような含金属染料、マレイン酸を単量体成分として含む共重合体の如き高分子酸、第4級アンモニウム塩、ニグロシン等のアジン系染料、カーボンブラック等を添加することができる。

【0025】離型剤としては、炭素数8以上のパラフィン、オレフィン等が好ましく、例えば、パラフィンワックス、パラフィンラテックス、マイクロクリスタリンワックス、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン等が使用できる。

【0026】本発明においてトナー粒子は、公知の如何なる方法によっても製造できるが、特に混練・粉碎方式による方法が一般的である。すなわち、バインダー樹脂と着色剤、その他の添加剤を混練機を用いて熔融混練し、これを冷却した後、粉碎し、分級する方法が一般的に用いられる。このようにして得られるトナー粒子は体積平均粒径を4～12 μ mの範囲に設定されることが好ましい。これより小さいと流動性の低下やカブリの原因となりやすく、また、これより大きいと解像度が低下し、高画質の画像が得られない。

【0027】上記のトナー粒子に前記の疎水性チタン酸ストロンチウム粒子を混合添加（外添）するに際しては、トナー粒子と疎水性チタン酸ストロンチウム粒子との均一な混合が達成されれば特に制限されないが、トナー粒子100重量部に対して上記疎水性チタン酸ストロンチウム粒子を0.3～5.0重量部、好ましくは0.5～3.0重量部添加し、ヘンシェルミキサー等の混合機を用いて均一に混合することが好ましい。トナー粒子100重量部に対する疎水性チタン酸ストロンチウム粒子の含有量が0.3重量部未満であると本発明の効果が

得られず、すなわちトナーの優れた帯電環境安定性および研磨性を得ることができず、一方、5.0重量部を超えるとトナーの帯電性への影響が大きくなるため好ましくない。

【0028】本発明のトナーにおいては、上記の疎水性チタン酸ストロンチウム粒子の他、電子写真の分野で使用されている公知の流動化剤、例えば、シリカ粒子、チタニア粒子、アルミナ粒子等をトナー粒子に必要な応じ*

<トナー母粒子の製造>

(マゼンタマスターバッチ)

ビスフェノール系ポリエステル樹脂

(Tg: 58°C、Tm: 100°C)

マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド184)

70重量部

30重量部

上記組成よりなる混合物を加圧ニーダーに仕込み混練した。得られた混練物を冷却した後、フェザーミルにより※

※ 粉碎し顔料マスターバッチを得た。

【0031】

(トナー母粒子1)

上記ポリエステル樹脂

上記マゼンタマスターバッチ

93重量部

10重量部

上記組成よりなる材料をヘンシェルミキサーで混合した後、混合物をベント二軸混練装置で混練した。得られた混練物を冷却した後、フェザーミルで粗粉碎、ジェットミルで微粉碎し、さらに分級することにより体積平均粒径8.5 μ mのトナー母粒子を得た。

【0032】<疎水性チタン酸ストロンチウム粒子の製造>

(チタン酸ストロンチウム粒子A) 硫酸法によって得られたメタチタン酸スラリーに、TiO₂と等モル量のSrCl₂を加えた後、CO₂ガスを1L/minの流量でTiO₂の2倍のモル量吹き込むと同時にアンモニア水を添加した。この際、pH値は8であった。沈澱物を水洗し、110°Cで1日乾燥後、900°Cで焼結させ、個数平均粒径300nmのチタン酸ストロンチウム粒子Aを得た。得られたAをX線回折によって定性分析したところ、炭酸ストロンチウムのピーク1~4が検出された。得られたチャートを図1の(a)段に示す。Aの鉄粉に対するブローオフ帯電量を測定したところ、+6 μ c/gであった。

【0033】(チタン酸ストロンチウム粒子B) 硫酸法によって得られたメタチタン酸スラリーに、TiO₂と等モル量のSrCl₂を加えた後、CO₂ガスを1L/minの流量でTiO₂の2倍のモル量吹き込むと同時にアンモニア水を添加した。この際、pH値は8であった。沈澱物を水洗し、110°Cで1日乾燥後、800°Cで焼結させ、個数平均粒径100nmのチタン酸ストロンチウム粒子Bを得た。得られたBをX線回折によって定性分析したところ、炭酸ストロンチウムのピークが検出された。得られたチャートは図1の(a)段と同様であり、ピーク1~4が確認された。Bの鉄粉に対するブローオフ帯電量を測定したところ、+8 μ c/gであった。

* て添加混合されていてもよい。

【0029】以上のようにして得られる本発明のトナーは、キャリアとともに用いる2成分系現像剤またはキャリアを用いない1成分系現像剤、いずれの現像剤としても有用に使用され得る。以下、実施例によって本発明をさらに詳しく説明する。

【0030】

【実施例】

【0034】(チタン酸ストロンチウム粒子C) 硫酸法によって得られたメタチタン酸スラリーに、TiO₂と等モル量のSrCl₂を加えた後、CO₂ガスを1L/minの流量でTiO₂の2倍のモル量吹き込むと同時にアンモニア水を添加した。この際、pH値は8であった。沈澱物を水洗し、110°Cで1日乾燥後、1000°Cで焼結させ、個数平均粒径700nmのチタン酸ストロンチウム粒子Cを得た。得られたCをX線回折によって定性分析したところ、炭酸ストロンチウムのピークが検出された。得られたチャートは図1の(a)段と同様であり、ピーク1~4が確認された。Cの鉄粉に対するブローオフ帯電量を測定したところ、+3 μ c/gであった。

【0035】(プラス性チタン酸ストロンチウム粒子A1) 500mlビーカー中に、3Nの塩酸500mlと粒子Aを50g仕込み、常温でマグネットスターラーにて1時間攪拌した。上澄み液を除去し、洗浄、乾燥させ、チタン酸ストロンチウム粒子A0を得た。得られたA0をX線回折によって定性分析したところ、炭酸ストロンチウムのピーク1~4は検出されなかった。得られたチャートを図1の(b)段に示す。このA0に乾式法でN-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシランを1wt%表面処理し、疎水性チタン酸ストロンチウム粒子A1を得た。A1の鉄粉に対するブローオフ帯電量を測定したところ、+110 μ c/gであった。また、個数平均粒径は300nm、個数粒径1000nm以上の粒子の含有量は5個数%、疎水化度は60%であった。

【0036】(マイナス性チタン酸ストロンチウム粒子A2) A0に乾式法でn-ブチルトリメトキシシランを1wt%表面処理し、疎水性チタン酸ストロンチウム粒子A2を得た。A2の鉄粉に対するブローオフ帯電量を

測定したところ、 $-50\mu\text{c/g}$ であった。また、個数平均粒径は 300nm 、個数粒径 1000nm 以上の粒子の含有量は5個数%、疎水化度は60%であった。

【0037】（強マイナス性チタン酸ストロンチウム粒子A3）A0に乾式法でフッ素変性シリコーンオイルを1wt%表面処理し、疎水性チタン酸ストロンチウム粒子A3を得た。A3の鉄粉に対するブローオフ帯電量を測定したところ、 $-100\mu\text{c/g}$ であった。また、個数平均粒径は 300nm 、個数粒径 1000nm 以上の粒子の含有量は5個数%、疎水化度は60%であった。

【0038】（強マイナス性チタン酸ストロンチウム粒子B1）500mlビーカー中に、3Nの塩酸500mlと粒子Bを50g仕込み、常温でマグネットスターラーにて1時間攪拌した。上澄み液を除去し、洗浄、乾燥させ、チタン酸ストロンチウム粒子B0を得た。得られたB0をX線回折によって定性分析したところ、炭酸ストロンチウムのピークは検出されなかった。得られたチャートは図1の（b）段と同様であった。このB0に乾式法でフッ素変性シリコーンオイルを1wt%表面処理し、疎水性チタン酸ストロンチウム粒子B1を得た。B1の鉄粉に対するブローオフ帯電量を測定したところ、 $-130\mu\text{c/g}$ であった。また、個数平均粒径は 1000nm 、個数粒径 1000nm 以上の粒子の含有量は2個数%、疎水化度は60%であった。

【0039】（強マイナス性チタン酸ストロンチウム粒子C1）500mlビーカー中に、3Nの塩酸500mlと粒子Cを50g仕込み、常温でマグネットスターラーにて1時間攪拌した。上澄み液を除去し、洗浄、乾燥させ、チタン酸ストロンチウム粒子C0を得た。得られたC0をX線回折によって定性分析したところ、炭酸ストロンチウムのピークは検出されなかった。得られたチャートは図1の（b）段と同様であった。このC0に乾式法でフッ素変性シリコーンオイルを1wt%表面処理し、疎水性チタン酸ストロンチウム粒子C1を得た。C1の鉄粉に対するブローオフ帯電量を測定したところ、 $-80\mu\text{c/g}$ であった。また、個数平均粒径は 700nm 、個数粒径 1000nm 以上の粒子の含有量は15個数%、疎水化度は60%であった。

【0040】（プラス性チタン酸ストロンチウム粒子D1）Aに対して炭酸ストロンチウムの除去処理を施さずに乾式法でN-（2-アミノエチル）3-アミノプロピルトリメトキシシランを1wt%表面処理し、疎水性チタン酸ストロンチウム粒子D1を得た。D1の鉄粉に対するブローオフ帯電量を測定したところ、 $+20\mu\text{c/g}$ であった。また、個数平均粒径は 300nm 、個数粒径 1000nm 以上の粒子の含有量は5個数%、疎水化度は20%であった。

【0041】（マイナス性チタン酸ストロンチウム粒子*（実施例1）

トナー母粒子1

*D2）Aに対して炭酸ストロンチウムの除去処理を施さずに乾式法でn-ブチルトリメトキシシランを1wt%表面処理し、疎水性チタン酸ストロンチウム粒子D2を得た。D2の鉄粉に対するブローオフ帯電量を測定したところ、 $-10\mu\text{c/g}$ であった。また、個数平均粒径は 300nm 、個数粒径 1000nm 以上の粒子の含有量は5個数%、疎水化度は20%であった。

【0042】（強マイナス性チタン酸ストロンチウム粒子D3）Aに対して炭酸ストロンチウムの除去処理を施さずに乾式法でフッ素変性シリコーンオイルを1wt%表面処理し、疎水性チタン酸ストロンチウム粒子D3を得た。D3の鉄粉に対するブローオフ帯電量を測定したところ、 $-10\mu\text{c/g}$ であった。また、個数平均粒径は 300nm 、個数粒径 1000nm 以上の粒子の含有量は5個数%、疎水化度は20%であった。

【0043】＜無機粒子の鉄粉とのブローオフ帯電量Qの測定方法＞上記無機粒子の鉄粉とのブローオフ帯電量Qの測定は以下に従い行った。ブローオフ帯電量の測定は、ブローオフ法に基づきブローオフ帯電量測定装置（TB-200：東芝ケミカル社製）を用い、基準鉄粉キャリア（Z150/250：パウダーテック社製）25gと試料50mgを25ccのポリ瓶の中に入れ、ターブラミキサーにより1分間混合した後、0.1gのキャリア混合試料を400メッシュのステンレススクリーンを有する測定容器に入れ、キャリアガスとして窒素ガスを 1.0kgf/cm^2 の圧力で60秒間流入させたときの指示値により算出した。

【0044】＜チタン酸ストロンチウム粒子の個数平均粒径および個数粒径 1000nm 以上の粒子の含有量の測定法＞透過電子顕微鏡により観察し、100個の粒子の長径を測定して求めた。なお測定時の倍率は4万～6万倍とし、0.5nm以上の粒子を対象とした。

【0045】＜疎水化度の測定法＞試料0.2gを三角フラスコの水50mlに添加する。メタノールをビュレットから滴定する。この際、フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。試料の沈降終了は、全量が液体中に懸濁することによって確認され、疎水化度は、沈降終了時点に達した際のメタノール及び水の液状混合物中のメタノール重量の百分率として表した。

【0046】＜トナーの製造＞下記実施例および比較例に示す外添組成でトナー母粒子に外添剤を添加し、以下の製造条件でトナーを製造した。

・製造装置：ヘンシェルミキサーFM10B、羽根形状：上羽根Y、下羽根A

・製造条件：トナー母粒子1kgのバッチに対し、外添剤を添加し、羽根回転数3640rpmの条件で5分間混合した。

【0047】

11	12
疎水性シリカH2000（クラリアント社製）	0.7重量部
プラス性チタン酸ストロンチウム粒子A1	1.0重量部
（実施例2）	
トナー母粒子1	100重量部
疎水性シリカH2000（クラリアント社製）	0.7重量部
マイナス性チタン酸ストロンチウム粒子A2	1.0重量部
【0048】	
（実施例3）	
トナー母粒子1	100重量部
疎水性シリカH2000（クラリアント社製）	0.7重量部
強マイナス性チタン酸ストロンチウム粒子A3	1.0重量部
（実施例4）	
トナー母粒子1	100重量部
疎水性シリカH2000（クラリアント社製）	0.7重量部
強マイナス性チタン酸ストロンチウム粒子B1	1.0重量部
【0049】	
（実施例5）	
トナー母粒子1	100重量部
疎水性シリカH2000（クラリアント社製）	0.7重量部
強マイナス性チタン酸ストロンチウム粒子C1	1.0重量部
（比較例1）	
トナー母粒子1	100重量部
疎水性シリカH2000（クラリアント社製）	0.7重量部
プラス性チタン酸ストロンチウム粒子D1	1.0重量部
【0050】	
（比較例2）	
トナー母粒子1	100重量部
疎水性シリカH2000（クラリアント社製）	0.7重量部
マイナス性チタン酸ストロンチウム粒子D2	1.0重量部
（比較例3）	
トナー母粒子1	100重量部
疎水性シリカH2000（クラリアント社製）	0.7重量部
強マイナス性チタン酸ストロンチウム粒子D3	1.0重量部

【0051】＜現像剤の製造＞後述のキャリア1とそれぞれのトナーを、トナー濃度が6%となるように混合し、現像剤（スタータ）を作成した。

【0052】＜評価＞

（トナーの帯電環境安定性）LL（10℃、15%RH）環境下で1時間保存した現像剤の帯電量とHH（30℃、85%RH）環境下で1時間保存した現像剤の帯電量の差で評価した。

○：LLとHHとの差の絶対値 ≤ 5 （ $\mu\text{C/g}$ ）

△： 5 （ $\mu\text{C/g}$ ） $<$ LLとHHとの差の絶対値 < 10 （ $\mu\text{C/g}$ ）

×： 10 （ $\mu\text{C/g}$ ） \leq LLとHHとの差の絶対値

【0053】帯電量の測定は図2に示す帯電量測定装置を用いて行った。まず、マグネトロール（13）の回転数を100rpmにセットし、現像剤1gを精密天秤で計量して、導電性スリーブ（12）表面全体に均一になるよう乗せる。次にバイアス電源（14）により、バ

イアス電圧を、トナーの帯電電位と同極性に -3KV 印加し、30秒間スリーブを回転させ、スリーブ停止時の電位を読み取る。その時の円筒電極（11）に付着した分離トナー（15）の重量を精密天秤で計量して平均帯電量を得た。

【0054】（クリーニング特性）スタータをフルカラーコピー機（CF900：ミノルタ社製）にセットし、画像部が15%の原稿を用いて10万枚耐刷試験し、感光体上のフィルミングおよびBSの発生状況を評価した。

○：フィルミングおよびBSの発生がない。

△：フィルミングおよびBSの発生があるが画像上には見えない。

×：フィルミングおよびBSの発生があり画像上でも確認できる。

【0055】以上の結果をまとめて表1に示す。

【表1】

	帯電環境安定性			クリーニング性
	帯電量(μc/g)		評価	
	LL	HH		
実施例 1	-30	-28	○	○
実施例 2	-28	-24	○	○
実施例 3	-23	-18	○	○
実施例 4	-26	-22	○	○
実施例 5	-21	-18	○	○
比較例 1	-28	-16	×	△
比較例 2	-27	-17	×	○
比較例 3	-27	-17	×	○

【0056】実施例のトナーは全て環境安定性に優れ、また、帯電レベルもそれぞれのチタン酸ストロンチウム粒子のブローオフ帯電レベルに応じて推移し、帯電レベル調整性にも優れることが判った。

【0057】＜キャリアの製造＞

(キャリア1) 攪拌器、コンデンサー、温度計、窒素導入管、滴下装置を備えた容量500mlのフラスコにメチルエチルケトンに100重量部仕込んだ。窒素雰囲気下80℃でメチルメタクリレート36.7重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート5.1重量部、3-メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン58.2重量部および1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)1重量部を、メチルエチルケトン100重量部に溶解させて得られた溶液を2時間にわたり反応器中に滴下し5時間熟成させた。得られた樹脂に対して、架橋剤としてイソホロンジイソシアネート/トリメチロールプロパンアダクト(IPDI/TMP系: NCO%=6.1%)をOH/NCOモル比率が1/1となるように調整した後、メチルエチルケトンで希釈して固定比3重量%であるコート樹脂溶液を調製した。コア材として焼成フェライト粉F-300(体積平均粒径: 50 μm 、パウダーテック社製)を用い、上記コート樹脂溶液をコア材に対する被覆樹脂量が1.5重量%になるようにスピラコーター(岡田精工社製)により塗布・乾燥した。得られたキャリアを熱風循環式オープン中にて160℃で1時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き106 μm と75 μm のスクリーンメッシュを取り付けたフルイ振とう器を用いて解砕し、樹脂被覆キャリア1を得た。

【0058】＜樹脂のガラス転移点 T_g の測定法＞示差走査熱量計(DSC-200: セイコー電子社製)を用いて、リファレンスをアルミナとし、10mgの試料を昇温速度10℃/minの条件で20~120℃の間で測定し、メイン吸熱ピークのショルダー値をガラス転移点とした。

【0059】＜トナー体積平均粒径の測定法＞トナーの粒径はコールターマルチサイザー2を用いて測定した。
＜樹脂の転化点 T_m の測定法＞フローテスター(CFT-500: 島津製作所社製)を用い、ダイスの細孔(径1mm、長さ1mm)、加圧30kg/cm²、昇温速度3℃/minの条件下で1cm³の試料を熔融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を軟化点とした。

【0060】

【発明の効果】本発明により、帯電環境安定性および研磨性に優れた静電潜像現像用トナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

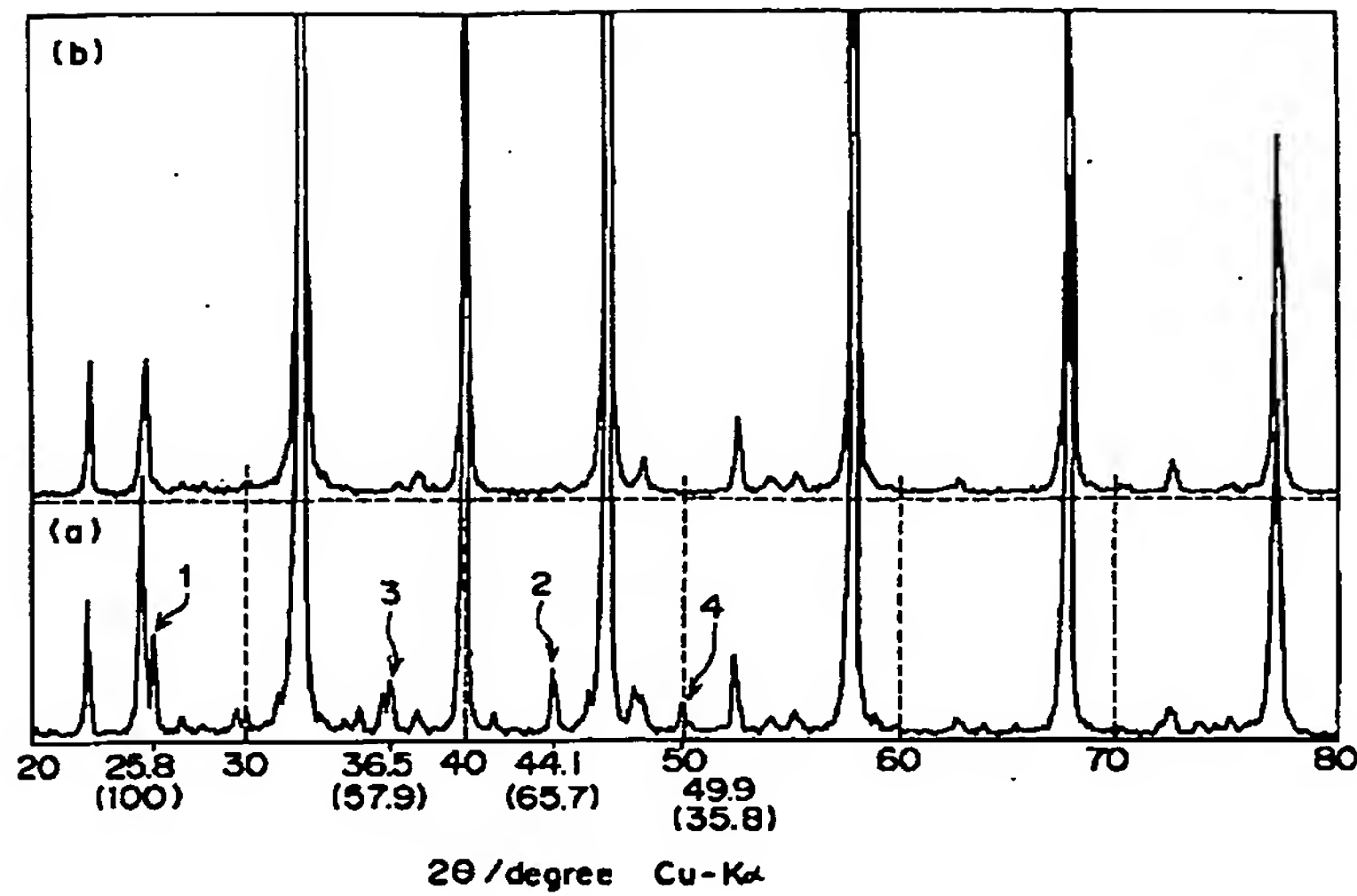
【図1】 (a)は炭酸ストロンチウムを含むチタン酸ストロンチウムのX線回折による定性分析によって得られたチャートを示し、(b)は炭酸ストロンチウムを含まないチタン酸ストロンチウムのX線回折による定性分析によって得られたチャートを示す。

【図2】 帯電量測定装置の概略構成図を示す。

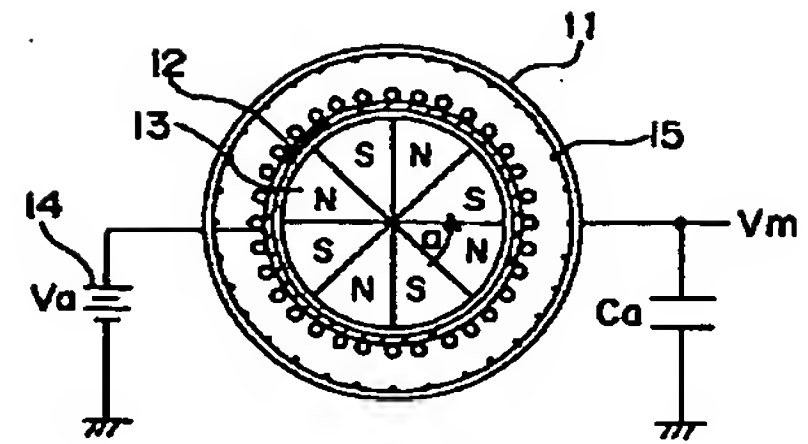
【符号の説明】

円筒電極(11)、導電性スリーブ(12)、マグネットロール(13)、バイアス電源(14)、分離トナー(15)

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 葉木 雅之
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 玉寶 めぐみ
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
Fターム(参考) 2H005 AA08 CB07 EA05